



e-Buch

Rheologie in der Qualitätskontrolle – einfach für jeden

Zuverlässig Messen: von der Vorbereitung bis zur
Auswertung

Sind Sie sicher, dass Sie immer richtig messen? Dieses e-Buch gibt Ihnen Einblicke, welche Bedeutung standardisierte Messverfahren (SOP) haben und worauf Sie bei Ihren rheologischen Messungen achten sollten.

Ein Trend für die Rheologie im Bereich der Qualitätskontrolle ist die Erstellung von standardisierten Messverfahren. Dadurch wird eine einheitliche Ermittlung und Beurteilung von Produkteigenschaften sichergestellt, auch von fachfremdem Personal. Die Applikationsberichte geben einen Überblick, worauf bei einem Rheometer, dem Zubehör und der Software zu achten sind im Hinblick auf eine optimale SOP- Erstellung.

- Platte, Kegel, Zylinder. Welche ist die am besten geeignete Messgeometrie?
- Historie, Austrocknen, Wandgleiten. Was ist bei der Probe zu beachten?
- Einfüllen, Trimmen, Schließen. Wie kann eine optimale Spaltbefüllung sichergestellt werden?
- Benutzermanagement, umfangreiche Auswahl an Mess- und Auswertefunktionen, Anbindung an Labordatenbanksysteme. Welche Möglichkeiten bietet eine Software für die Qualitätskontrolle und Routinemessungen?

Auf diese und viele weitere Fragen finden Sie hier die Antworten.

Inhaltsverzeichnis

QS Rheologie	3
Messübersicht	4
Bessere rheologische Ergebnisse von Anfang an! (On-demand Webinar)	5
Gute Vorbereitung – gute Messergebnisse.	6
HAAKE RheoWin Software – Funktionen für die Qualitätskontrolle und Routinemessungen	11

QS Rheologie

Von der Produktion bis zur Verarbeitung spielen die rheologischen Eigenschaften während des gesamten Lebenszyklus von flüssigen oder halbfesten Proben eine wichtige Rolle. Rheologische Messungen mit verschiedenen Gerätetypen werden täglich durchgeführt. Dazu gehören:

- einfache Einpunkt-Viskositätsmessungen für eine schnelle Chargenfreigabe in der Produktion,
- Fließkurven- oder Fließgrenzen-Bestimmungen im QS Labor,
- umfassende rheologische Untersuchungen für die Entwicklung neuer Formulierungen in der F&E.

Verarbeitbarkeit, Stabilität und Konsistenz sind Konsumentenattribute, die die allgemeine Akzeptanz des Endproduktes bestimmen. Sie können mit verschiedenen rheologischen Messroutinen in der Herstellung untersucht werden. Nachfolgend werden die verschiedenen Geräte vorgestellt mit Hinweisen, wann diese am besten geeignet sind.



Spindelviskosimeter Handgeräte für Viskositätsmessungen vor Ort mit einer Drehzahl:

Diese Viskosimeter sind einfach zu bedienen und liefern auf Knopfdruck relative Viskositätswerte innerhalb von Sekunden. Durch den Einsatz verschiedener Spindeltypen decken diese Viskosimeter eine breite Palette an Viskositäten ab.



QS Rheometer mit automatischem Lift und integriertem Normalkraftsensor für umfassende Untersuchungen:

Unsere QS Rheometer bieten umfassende Flexibilität durch Design & Zubehör. Durch die Nutzung von Standard Operating Prozeduren (SOPs), die mittels der Rheometer Software einfach erstellt werden können, wird eine zuverlässige Charakterisierung von Proben ermöglicht. Mit der automatischen Liftsteuerung und der Fähigkeit zur Messung und Verwendung axialer Kräfte können Quetsch-, Bruch- und Klebrigkeitstest sowie tribologische Messungen durchgeführt werden.



Spindelviskosimeter für Messungen nach der ISO 2555 Norm:

Rotationsviskosimeter mit mehreren Drehzahlen je Spindel können komplexere Fließverhalten messen. Die erhaltenen Viskositätswerte sind immer noch relativ für alle nichtnewtonschen Materialien, erlauben aber den Vergleich verschiedener Proben.



Rheometer der Einstiegsklasse für Messungen der absoluten Viskosität mit integrierter Temperaturkontrolle:

Rheometer ermöglichen die Bestimmung von Fließgrenzen, Thixotropie und viskoelastische Eigenschaften. Diese Geräte bieten ein breites Portfolio von verschiedenen Messgeometrien wie z.B. parallele Platten, Kegel & Platte, koaxiale Zylinder und Flügelrotoren in verschiedenen Abmessungen.



Rheometer für Forschungszwecke für eine umfassende Materialcharakterisierung:

Das Rheometer mit erweiterten Messmöglichkeiten kann jederzeit ausgestattet werden mit spezifischen Messzellen für neue Applikationen. Ferner bieten die automatische Liftkontrolle und die Fähigkeit zur Messung von Axialkräften, die Möglichkeit Quetsch-, Bruch- und Klebetests durchzuführen. Außerdem ist eine Kopplung mit anderen analytischen Techniken wie der Mikroskopie oder Spektroskopie zur gleichzeitigen Datenerfassung möglich.



Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Messungen und über die Eigenschaften, die untersucht werden können:

	 Thermo Scientific™ HAAKE™ Viscotester™ 3	 Thermo Scientific™ HAAKE™ Viscotester™ C, D & E	 Thermo Scientific™ HAAKE™ Viscotester™ iQ/iQ Air	 Thermo Scientific™ HAAKE™ MARS™ iQ/iQ Air	 Thermo Scientific™ HAAKE™ MARS™ 40/60
Rheometer Typ	Viskosimeter Handgerät	Rotationsviskosimeter	Rotationsrheometer	Rotationsrheometer	Rotationsrheometer
Portables Gerät	Ja	Ja	Ja		
Optionen für die Temperaturkontrolle			Ja	Ja	Ja
Automatische Liftfunktion				Ja	Ja
Standalone-Betrieb	Ja	Ja	Ja		
Softwaregesteuerter Betrieb		Eingeschränkt	Ja	Ja	Ja
Tests in Controlled Stress (CS) Modus			Ja	Ja	Ja
Tests in Oszillation Modus (CD & CS)			nur iQ Air	Ja	Ja
Tests in Controlled Rate Modus (CR)	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Normalkraft-Fähigkeiten				Ja	Ja
Software	Nein	Ja*	Ja	Ja	Ja
Anwendungsspezifisches Messzubehör					
Druckzellen			Ja	Ja	Ja
Baustoffzelle			Ja	Ja	Ja
Tribologie				Ja	Ja
UV Aushärtung					Ja
Grenzflächenrheologie					Ja
Kombinierte Methoden					Ja**
Zubehör für Polymer Rheologie					Ja***
Applikationen und Probenotypen					
Qualitätssicherung	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
F&E			Eingeschränkt	Eingeschränkt	Ja
Einpunkt Viskositätsmessung	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Absolute Viskositätsdaten		Eingeschränkt	Ja	Ja	Ja
Fließ/Viskositätskurven		Eingeschränkt	Ja	Ja	Ja
Viskoelastizität			nur iQ Air	nur iQ Air	Ja
Niedrig viskose Proben (Fruchtsaft, Tinten, etc.)	Ja	Ja	nur iQ Air	nur iQ Air	Ja
Komposite					Ja

*Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ Software für Modell D, HAAKE RheoWin Software für Modell E

**Rheo-Mikroskop, Rheo-FTIR, Rheo-Raman

***Festkörperklammer für DMTA Tests und Sentmanat Extension Rheometer Zubehör (SER)

Für weitere Diskussion und kundenspezifische Instrumenten-Konfiguration, kontaktieren Sie uns bitte unter www.thermofisher.com/ContactUsRheometer.



On-demand webinar

Bessere rheologische Ergebnisse von Anfang an!



On-demand Training 1

Was sollte bereits vor der Messung beachtet werden?

Gute rheologische Messprozeduren in der Qualitätskontrolle simulieren Bedingungen, die während des gesamten Prozess- und Anwendungszyklus eines Produktes auftreten. Daher müssen Fehlerquellen bereits von Anfang an ausgeschlossen werden, um verlässliche und reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten. Erfahren Sie, wie Sie einfache Fehler in der Probenvorbereitung oder bei der Erstellung der Messprozedur und Messgeometrien Auswahl vermeiden können.

Dauer: 50 min

Sprecher: Dr. Nathan (Nate) Crawford, Rheologie Applikationsspezialist, Thermo Fisher Scientific

Sprache: Englisch



On-demand Training 2

Wie wählen Sie geeignete Messgeometrien aus?

Die richtige Auswahl der Messgeometrie ist die erste Voraussetzung für verlässliche Ergebnisse. Für die Auswahl müssen der Rheometer Typ, die Testbedingungen und Probeneigenschaften berücksichtigt werden. Lernen Sie die richtige Auswahl der Messgeometrie abgestimmt auf die Messprozedur, den Rheometer Spezifikationen und den Probeneigenschaften.

Dauer: 25 min

Sprecher: Dr. Fabian Meyer, Teamleiter Applikation Rheologie, Thermo Fisher Scientific

Sprache: Englisch



Gute Vorbereitung - gute Messergebnisse

Autoren

Cornelia Küchenmeister-Lehrheuer und Klaus Oldörp
Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany

Einleitung

Die Anforderungen an die Verlässlichkeit von rheologischen Messergebnissen haben über die letzten Jahre deutlich zugenommen, wie für die meisten Messmethoden. Nur anhand von richtigen und reproduzierbaren Messergebnissen lassen sich Materialien zuverlässig charakterisieren und nur solche Ergebnisse lassen sich problemlos für Vergleiche heranziehen.

Beispielsweise können im Rahmen der Qualitätskontrolle ausgewählte Parameter von verschiedenen Materialien oder Chargen innerhalb eines Hauses verglichen oder ein Vergleich zwischen den Ergebnissen verschiedener Laboratorien an einem Produkt durchgeführt werden. Voraussetzung dafür ist die Verwendung eines Viskosimeters oder Rheometers mit einer absolut messenden Geometrie wie koaxiale Zylinder oder Kegel-Platte sowie die genaue Vorgabe der Mess- und Auswerteroutine. Messergebnisse sind naturgemäß mit einem bestimmten Fehler behaftet, in den proben-, geräte- und anwenderbedingte Effekte eingehen. In diesem Bericht wird exemplarisch an Platte-Platte- (PP) und Kegel-Platte- (KP) Messgeometrien die Vorbereitung einer Messung beschrieben, mit dem Ziel, die dabei möglichen Fehler zu erkennen und zu minimieren. Es wird vorausgesetzt, dass das Rheometer korrekt installiert wurde und waagrecht ausgerichtet ist.

Kegel oder Platte? Die Wahl der geeigneten Messgeometrie

Die Messgeometrien mit „Connect Assist“ für Thermo Scientific™ HAAKE™ Rheometer weisen am Schaft eine Markierung auf, die beim Einsetzen in die Kupplung an einer entsprechenden Markierung auf der Rheometerachse ausgerichtet wird. Dadurch kann der Rotor relativ zur Motorwelle in einer definierten Position eingesetzt werden.



Abbildung 1: Rotor mit „Connect Assist“ mit Markierung am Keramikschiff zum definierten Einsetzen (rechts).

Werden Korrekturen zur Verbesserung der Qualität der Messdaten im Bereich kleinster Drehmomente (nNm) wie MicroStress Control (MSC) durchgeführt, so können sie auch für spätere Messungen verwendet werden, da das Gesamtsystem aus Motor und Rotor immer auf dieselbe Weise zusammengesetzt werden wird.

Messplattenaufsätze, die als untere Hälfte von PP- und KP-Messgeometrien verwendet werden, sind ebenfalls so konstruiert, dass sie nur in einer definierten Position in das Rheometer eingebracht werden können (Abbildung 2) [1].

Wird eine KP-Messgeometrie verwendet, so ist die Scherrate über den gesamten Messspalt konstant, während bei einer PP-Messgeometrie die Scherrate von einem maximalen Wert am Rand zu einer Scherrate von Null im Zentrum der Messgeometrie abfällt. Bei nicht-newtonschen Materialien sind daher die mit einer PP-Messgeometrie gemessenen Viskositätswerte prinzipbedingt mit einem systematischen Fehler behaftet. Wenn möglich, sollte also immer eine KP-Messgeometrie verwendet werden. Aufgrund der größeren Flexibilität bei der Wahl des Messspaltes werden jedoch für viele Applikationen PP-Messgeometrien eingesetzt. Welcher Durchmesser der geeignete ist, hängt von der Viskosität der zu messenden Probe ab. Für wasserdünne Proben empfiehlt sich eine Messgeometrie mit dem größten Durchmesser (60 mm). Je höher die Viskosität ist, desto kleiner muss der verwendete Rotor sein. Für Bitumen werden beispielsweise häufig Platte-Platte-Messgeometrien mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet.

Die reproduzierbare Befüllung ist besonders dann kritisch, wenn kleine Probemengen und große Randeffekte gegeben sind, was bei PP- und KP-Messgeometrien der Fall ist. Die Effekte sind umso größer, je kleiner der Durchmesser der verwendeten Messgeometrie ist, je kleiner der Messspalt ist und umso höher die Viskosität der Probe ist.



Abbildung 2: Messplattenaufsatz TMP für Platte-Platte- und Kegel-Platte-Messgeometrien mit übereinstimmendem Durchmesser. Mit Nut unterhalb der Markierung, um die TMP einfach und genau auf dem PIN der Temperatureinheit zu positionieren.

Nullpunktbestimmung - Basis für den Messspalt

Nach dem Einbau einer Messgeometrie, z.B. nach deren Reinigung oder wenn auf eine andere Messgeometrie gewechselt wurde, muss der axiale Nullpunkt der leeren Messgeometrie bestimmt werden. Dabei handelt es sich um den Kontaktpunkt zwischen dem oberen und dem unteren Teil der Messgeometrie. Ausgehend von diesem Nullpunkt wird der Messspalt der Messgeometrie eingestellt. Eine Abweichung bei der Bestimmung des korrekten Nullpunkts führt zu einem Fehler des Messspaltes während der eigentlichen Messung. Der Nullpunkt kann manuell in der Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ Software im Monitor-Modus des Gerätes ermittelt werden (Abbildung 3) oder als Bestandteil einer Mess- und Auswerteroutine („Job“) automatisch zu Beginn einer Messung (Abbildung 4). Letzteres Vorgehen hat den Vorteil, dass die Bestimmung des Nullpunkts Bestandteil der Messroutine ist und nicht vergessen werden kann.

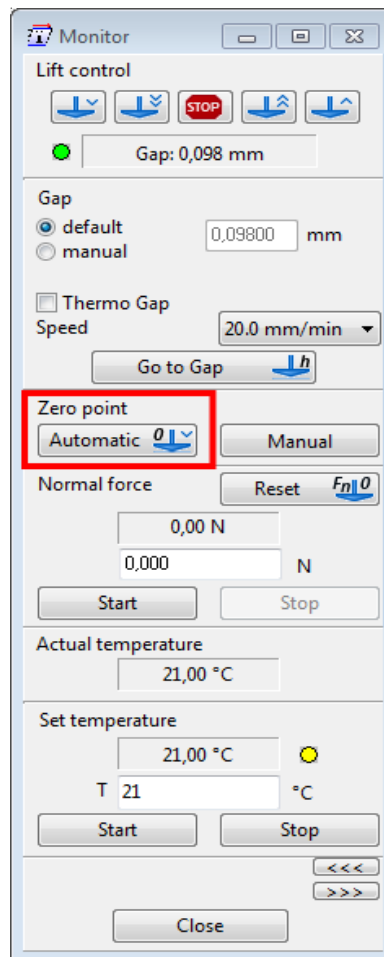


Abbildung 3: Manuelle Nullpunktbestimmung im Monitor-Modus.

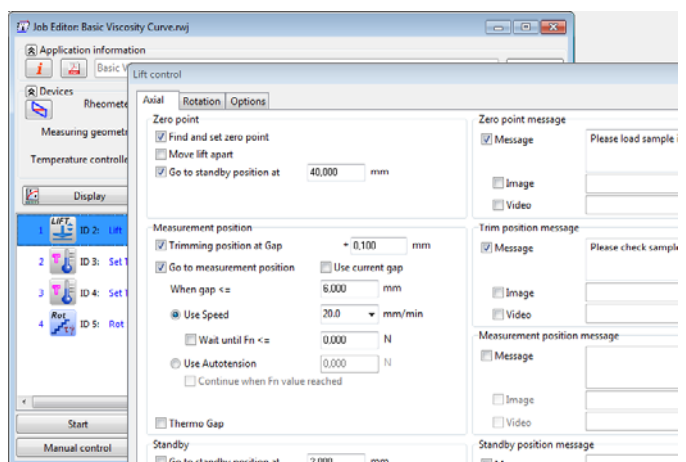


Abbildung 4: Nullpunktbestimmung als automatischer Bestandteil einer Mess- und Auswerteroutine mit weiterführenden Hinweisen für den Anwender zur Befüllung der Messspaltes als Teil eines vollautomatischen Versuchsablaufs.

Um einen Fehler durch eine Ausdehnung oder Schrumpfen der Messgeometrie zu vermeiden, muss die Nullpunktbestimmung bei der (Start-)Temperatur der geplanten Messung durchgeführt werden. Die verwendete Temperatureinheit wird auf die gewünschte Temperatur gebracht und der obere Teil der Messgeometrie in direkten Kontakt mit dem unteren Teil gebracht, da dieser normalerweise direkt temperiert wird. Nachdem die Temperaturanzeige die gewünschte Temperatur erreicht hat, benötigt der obere Teil der Messgeometrie noch ein paar Minuten, um ebenfalls diese Temperatur zu erreichen. Während dieser Temperierung muss darauf geachtet werden, dass das Luftlager der Rheometers nicht durch die thermische Ausdehnung der Messgeometrie beschädigt werden kann. Zum



Beispiel kann der obere Teil der Messgeometrie mit einer kleinen konstanten Normalkraft auf die untere Hälfte gedrückt werden. Nachdem die gesamte Messgeometrie die richtige Temperatur erreicht hat, kann der Nullpunkt für die folgende Messung bei dieser Temperatur bestimmt werden.

Probenhistorie

Die „Vorgeschichte“ der Probe kann eine entscheidende Rolle für die Reproduzierbarkeit der Messung spielen. Durch den Anwender muss sichergestellt werden, dass sich die Probe vor Beginn der Messung im thermischen und mechanischen Gleichgewicht befindet, z.B. durch eine ausreichend lange Wartezeit zwischen dem Schließen der Messgeometrie und dem Start der Messung. Hierbei kann sich beispielsweise die Struktur einer thixotropen Probe, die beim Laden teilweise zerstört wurde, wieder aufbauen.

Ein typisches Beispiel für Proben, bei denen ein Gleichgewicht nicht erreicht werden kann, sind reaktive Systeme wie z.B. Klebstoffe oder Lacke aber auch thixotrope Proben mit einer extrem langen Erholungszeit. In einem solchen Fall müssen die Schritte und der zeitliche Ablauf der Probenbeladung immer gleich gewählt werden, um einen vergleichbaren Startpunkt für verschiedene Messungen zu haben.

Derartige substanzbedingte Fehler können bei newtonschen Fluiden ausgeschlossen werden. Bei diesen Proben liegt der Schwerpunkt ausschließlich auf der ausreichenden Temperierung und der korrekten Befüllung des Messspaltes, worauf im Folgenden näher eingegangen wird.

Wird besonderes Zubehör verwendet, wie z.B. eine Probeabdeckung mit Lösemittelfalle, um ein Austrocknen der Probe zu verhindern oder Messgeometrien mit profilierter Oberfläche, um Gleitfließen zu vermeiden, so ist dieses für vergleichende Messungen ebenfalls zu benutzen.

Das für die jeweilige Messgeometrie benötigte Probevolumen ist in der HAAKE RheoWin Software unter den Eigenschaften der jeweiligen Messgeometrie (Abbildung 5) bzw. in der Bedienungsanleitung des Rheometers hinterlegt.

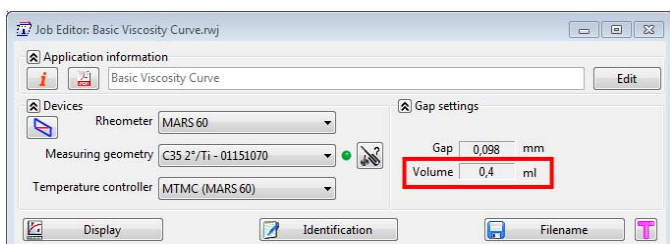


Abbildung 5: HAAKE RheoWin Software Empfehlung für Probevolumen zur korrekten Spaltbefüllung am Beispiel eines Kegels C35/2° Ti L. Alle Geometriefaktoren einschließlich des individuellen Messspaltes und der Seriennummer wurden nach dem Einsetzen des Rotors ausgelesen.

Wahl des geeigneten Messspaltes

Hinsichtlich des Messspaltes unterschieden sich PP- und KP- Geometrien grundsätzlich. Für jeden Kegel gibt es nur einen korrekten Messspalt, der nicht variiert werden darf. Wird ein anderer Messspalt benötigt, muss auf einen Kegel mit einem anderen Winkel ausgewichen werden. Bei den üblichen Winkeln zwischen 0,5° und 4° liegen die Messspalte normalerweise zwischen ca. 25 µm und 140 µm.

Der Messspalt einer PP-Messgeometrie kann in einem gewissen Rahmen variiert und damit an unterschiedliche Probeneigenschaften angepasst werden. Für PP- und KP- Geometrien gilt, dass der Messspalt mindestens dem fünffachen Durchmesser der größten Partikel in der zu vermessenden Probe entsprechen muss. Ist nur der mittlere Partikeldurchmesser bekannt, sollte der Messspalt mindestens das Zehnfache dieses Wertes betragen. Im Fall von Schäumen oder Emulsionen würde andernfalls die Probe verändert werden, im Fall von Suspensionen könnte es zu einem Verkeilen der Teilchen im Messspalt kommen. Soll beispielsweise eine Suspension mit Partikeln von einer Größe bis zu 50 µm vermessen werden, so beträgt die Mindestgröße des Messspaltes 500 µm. Für dieses Beispiel käme nur eine PP-Geometrie in Frage, da KP-Geometrien mit einem derart großen Spalt nicht üblich sind.

Die oberen und unteren Messgeometrien unterliegen einer engen Fertigungstoleranz im Hinblick auf die Form und Lage. Aufgrund höchster Anforderungen an die Fertigung dieser Teile wird jedes individuell vermessen und diese Informationen im Rotor hinterlegt. Wird ein ausreichend großer Messspalt verwendet, wie z.B. 1 mm für eine PP-Messgeometrie, so ist der Fehler in der Planparallelität vernachlässigbar, der sich aus den Fertigungstoleranzen ergibt. Werden geringere Messspalte verwendet, so ergibt sich aus der Lagetoleranz ein zusätzlicher Fehler bei der Nullpunktbestimmung als Referenzpunkt und letztendlich für die Ermittlung des Messspaltes. Entweder wird dieser Fehler über eine größere Unsicherheit berücksichtigt oder er kann über eine individuelle Ausrichtung der einzelnen Komponenten minimiert werden.

Einfüllen, Trimmen, Schließen - die optimale Spaltbefüllung

Im Idealfall sollte nach dem Schließen der Messgeometrie die Probe den Messspalt vollständig und frei von Luftblasen ausfüllen. Am Rand einer PP- oder KP-Geometrie sollte die freie Probenoberfläche leicht nach außen gewölbt sein.

Die Probe wird auf die Mitte der unteren Platte gegeben. Je nach Konsistenz der Probe kann dies beispielsweise mit einer Pipette (niedrigviskose Flüssigkeiten) oder einem Spatel (höherviskose Flüssigkeiten oder strukturierte Proben) geschehen. Proben mit einer empfindlichen Struktur (z.B. Gele oder Emulsionen) sollten beim Einfüllen so wenig wie möglich geschert werden, um die Schädigung der Struktur so gering wie möglich zu halten.

Die optimale Probenmenge kann den Daten der Messgeometrie in der HAAKE RheoWin Software entnommen werden (Abbildung 5). Es empfiehlt sich, die Geometrie zunächst leicht zu überfüllen, damit beim Schließen rundherum ein wenig Probe aus dem Messspalt gedrückt wird und keine Luft im Messspalt verbleibt. Eine Unterfüllung der Messgeometrie ist unbedingt zu vermeiden!

Nach dem Schließen der Geometrie wird die Probe getrimmt, das bedeutet, dass der aus dem Messspalt ausgetretene Überschuss mit einem geeigneten Hilfsmittel entfernt wird. Da auf diesem Weg ein gerader Probenrand erzeugt wird, empfiehlt es sich, zunächst eine sogenannte

Trimmposition oberhalb der Messposition anzufahren, die Probe zu trimmen und danach in die Messposition zu fahren, wobei der leicht gewölbte Probenrand entsteht. Erfahrungsgemäß wird für die Trimmposition ein Spalt gewählt, der ca. 1–5 % größer ist als der Messspalt. Diese Position wird nach dem Einfüllen der Probe manuell oder über die HAAKE RheoWin Software während eines laufenden Messjobs angefahren. Für empfindliche Proben sollte dabei die Liftgeschwindigkeit verringert werden, damit beim Anfahren der Trimm- und der Messposition die Probe so wenig wie möglich geschädigt wird.

Wenn die Trimmposition über die Liftfunktion in der HAAKE RheoWin Software (Abbildung 6) angefahren wird, wird die Messwelle des Rheometers mit dem Rotor blockiert, so dass eine eventuell vorhandene Struktur der Probe nicht durch ein Verdrehen der Geometrie geschädigt werden kann. Die überschüssige Probe kann mit z.B. einem Spatel oder einem speziellen Trimmwerkzeug abgestreift werden. Die in Abbildung 7 gezeigte untere Messplatte ist auf den Durchmesser der oberen Messgeometrie abgestimmt und erleichtert das notwendige Trimmen der Probe.

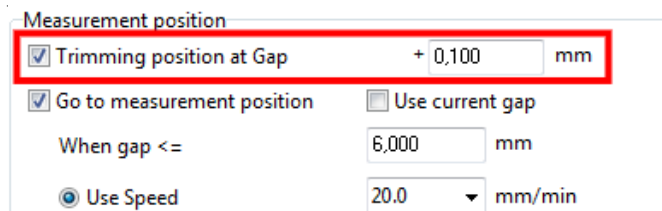


Abbildung 6: Die Trimmposition ist in der HAAKE RheoWin Software frei einstellbar. Empfehlung 1 - 5 % oberhalb des gewählten Messspaltes (in diesem Beispiel 100 μm).



Abbildung 7: Messplattenaufsatz TMP mit einem auf den Rotor abgestimmten Durchmesser.

Zum Trimmen wird der Spatel seitlich an der unteren Messplatte und dem Rand des Rotors angesetzt und um die Messgeometrie geführt (Abbildung 8a). Anschließend wird visuell überprüft, dass die überschüssige Probe vollständig entfernt wurde. Speziell bei hochviskosen Proben muss überprüft werden, ob beim Trimmen ein Teil der überschüssigen Probe am Rand des Rotors abgestreift wurde. Dieses Material könnte im Verlauf der Messung nach unten laufen, die Trimmung der Probe verschlechtern und damit zu störenden Randeffekten führen. Daher empfiehlt es sich, besonders bei höherviskosen Proben und kleinen Durchmessern der Geometrie zusätzlich den angeschrägten

Rand der oberen Messgeometrie abzustreifen (Abbildung 8b). Abschließend wird die Messposition angefahren, wobei sich die in Abbildung 9 dargestellte ideale Spaltbefüllung mit einem unbeschädigten, leicht nach außen gewölbten Rand ergibt. Diese Befüllung ist die ideale Voraussetzung für rheologische Versuche, die an den Beispielen eines Prüfolfs und einer viskoelastischen PDMS Probe zur Überprüfung des Rheometers ausführlich in [2] und [3] beschrieben sind.

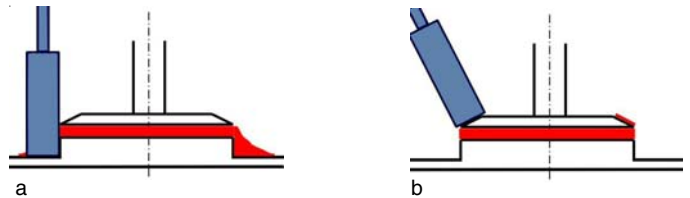


Abbildung 8: a: Abstreifen der überschüssigen Probe in der Trimmposition mit einem Spatel; b: Abstreifen der überschüssigen Probe vom Rand der oberen Messgeometrie.

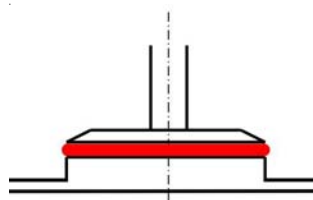


Abbildung 9: Spaltbefüllung nach dem Anfahren der Messposition.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung verlässlicher rheologischer Messergebnisse müssen das zu vermessende Material und das Rheometer sorgfältig vorbereitet und gehandhabt werden. Neben der Wahl der geeigneten Messgeometrie und der Bestimmung des Nullpunktes sind einige vom Rheometer unabhängige Schritte für die Qualität der Ergebnisse ausschlaggebend. Die Art und Weise, wie die Probe in die Messgeometrie gegeben und die Sorgfalt, mit der anschließend getrimmt wird, haben eine mindestens ebenso große Bedeutung.

Besondere Sorgfalt ist bei kleinen Messgeometrien, kleinen Messspalten und hohen Viskositäten gefordert, da hier Randeffekte den größten Einfluss auf das Messergebnis haben. Werden sehr kleine Messspalte verwendet, so kann die Qualität der Messergebnisse durch eine individuelle Ausrichtung der verwendeten Komponenten verbessert werden.

Mit dem empfohlenen Vorgehen können die Richtigkeit und die Reproduzierbarkeit von rheologischen Messergebnissen deutlich verbessert werden. Speziell für Ergebnisse, die mit denen anderer Gruppen oder Firmen verglichen werden sollen, sind so ermittelte Messwerte besonders wertvoll.

Referenzen

- [1] Thermo Fisher Scientific Produktinformation P029
„Übersicht Platte-Platte- und Kegel-Platte-Mess-
geometrien“, Cornelia Küchenmeister-Lehrheuer,
Jint Nijman und Fabian Meyer
- [2] Thermo Fisher Scientific Applikationsbericht V218
„Prüfflüssigkeiten“, Klaus Oldörp
- [3] Thermo Fisher Scientific Application Note V264
“Testing a viscoelastic PDMS standard in oscillation“,
Klaus Oldörp

Mehr unter [thermofisher.com/rheometers](https://www.thermofisher.com/rheometers)

ThermoFisher
SCIENTIFIC



HAAKE RheoWin Software - Funktionen für die Qualitätskontrolle und Routinemessungen

Autoren*

Fabian Meyer und Cornelia Küchenmeister-Lehrheuer
Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany

Einleitung

Die Rheologie wird in immer mehr Industriezweigen bei der Produktentwicklung und in der Qualitätskontrolle eingesetzt. Der Trend geht dabei zur Entwicklung von Standards oder allgemeingültigen Prüfvorschriften, wie sie bei anderen Messmethoden längst üblich sind. Standardisierte Messverfahren sind notwendig, um Produkteigenschaften zu optimieren und qualitative bzw. quantitative Unterschiede von Produkten bestimmen zu können.

Durch die Bestimmung wichtiger rheologischer Eigenschaften können die Beziehungen zwischen der Struktur auf der einen Seite und den Herstellungs- bzw. Produkteigenschaften auf der anderen Seite ermittelt werden. Vorgegebene Qualitätsstandards können dadurch erfüllt und neue Produkte erfolgreich im Markt platziert werden. Das gilt branchenübergreifend wie z.B. für die Kunststoffindustrie, bei Lacken und Farben, in der Kosmetik und Waschmittelbranche, bei Lebensmitteln, Klebstoffen oder in der Bauchemie.

Rheologische Messungen liefern die für die Überprüfung und Weiterentwicklung notwendigen Informationen. Diese beinhalten beispielsweise Auskunft über die Lagerstabilität, Verarbeitbarkeit oder Verlaufseigenschaften von Flüssigkeiten und pastösen Proben. Aufgrund der Komplexität vieler Materialien und den hohen Anforderungen ist es aber nicht immer einfach, die für die jeweilige Anwendung optimale Versuchsmethode zu entwickeln. Eine vielseitige Mess- und Auswertesoftware kann in diesem Zusammenhang sowohl Einsteigern als auch Experten in der Rheologie eine sinnvolle Unterstützung bieten. Mit der Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ Software können Routine-Messprozeduren mit anschließender automatischer Auswertung inkl. Reportvorlage für alle Thermo Scientific™ HAAKE™ Rheometer erstellt werden. Solche Messprozeduren können dann auch von fachfremden Personen durchgeführt werden können. Der folgende Artikel soll einen Überblick darüber geben, welche Möglichkeiten die HAAKE RheoWin Software bietet,

um eine umfassende und aussagekräftige rheologische Charakterisierung in der Qualitätskontrolle vornehmen zu können.

Allgemeiner Aufbau der Software

Die HAAKE RheoWin Software ist einfach und übersichtlich in verschiedene Module strukturiert und steht per Knopfdruck in einer von 15 Sprachen zur Verfügung:

- Der HAAKE RheoWin JobManager dient der Definition von Mess- und Auswerterroutinen -sogenannten Jobs- und deren Ausführung sowie der Steuerung und Kontrolle des Rheometers.
- Mit dem HAAKE RheoWin DataManager können Messdaten ausgewertet und aufbereitet werden. Graphiken und Tabellenlayouts lassen sich beliebig erstellen und können anschließend in die unterschiedlichsten Formate überführt werden.
- Der HAAKE RheoWin Benutzermanager hilft bei der Erstellung, Definition und Verwaltung von Benutzerrechten.

Darüber hinaus stehen die nachfolgenden optional erhältlichen Softwaremodule für spezifische Anforderungen und Anwendungen zur Verfügung:

- Das CFR Part 11 Software Zubehör, um den Anforderungen der US Vorschrift FDA 21 CFR Part 11 gerecht zu werden
- Zusätzliche Module für die Polymeranalyse: TTS (Time Temperature Superposition zur Erstellung von Masterkurven), Spektra (zur Erzeugung von Relaxationspektren) und MWD (zur Berechnung der Molekulargewichtsverteilung)
- Softwaremodul für Grenzflächenrheologie
- Softwaremodul für die Kombination mit einem FT-IR Spektrometer
- Softwaremodul für Asphalt- und Bitumenrelevante Messungen und deren Auswertungen



Zur Erstellung von Jobs mit dem HAAKE RheoWin JobManager stehen vordefinierte Elemente zur Verfügung (Abb. 1). Diese decken alle Aspekte einer Standardarbeitsanweisung (Standard Operating Procedure, SOP) ab und beinhalten:

- Geräteeinstellungen vor und nach der Messung
- Einstellungen zur Messung
- Datenauswertung
- Datenverarbeitung, Export
- Erstellung von Reporten

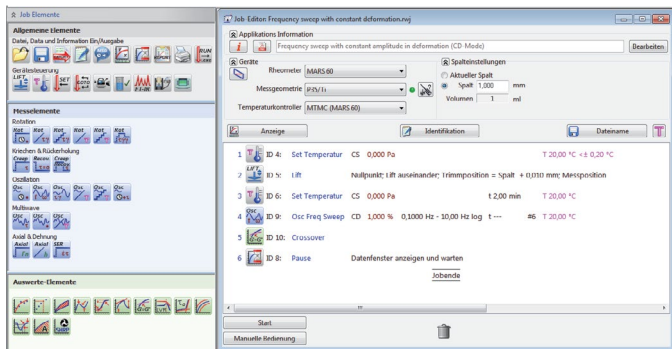


Abb. 1: Elemente zur Erstellung einer Mess- und Auswerteprozedur mit dem HAAKE RheoWin JobManager.

Diese Elemente können einfach ausgewählt und komfortabel per „drag & drop“ zusammengeführt werden. Die Messungen und Auswertungen können vollautomatisch in einem Jobablauf durchgeführt werden. Mittels eines manuell bedienbaren Monitor-Modus können rheologische Vortests durchgeführt sowie Messspalteinstellungen und die Temperierung außerhalb einer Mess- und Auswertoutine umgesetzt werden. Die Software ist außerdem multi-taskingfähig. Das bedeutet, dass ein gleichzeitiges Messen und Auswerten bzw. simultanes Messen mit mehreren Viskosimetern/Rheometern unter Verwendung eines Computers und einer Software möglich ist. Messergebnisse können in HAAKE RheoWin unabhängigen Formaten (z.B. ASCII, MS-Excel oder PDF) exportiert und gespeichert werden. Auch die Anbindung an ein Labordatenbanksystem (z.B. LIMS) ist möglich.

Ausgewählte Mess- und Auswerteelemente für rheologische Charakterisierung in der Qualitätskontrolle und der Produktentwicklung

Wichtige Produkteigenschaften für Verbraucher und Hersteller sind beispielsweise Lagerstabilität, Viskosität, Fließgrenze, Thixotropie oder das Aushärteverhalten. Die Bestimmung dieser rheologischen Größen ermöglicht die Verbesserung von Produkten bzw. eine optimierte und reproduzierbare Prüfung in der Qualitätskontrolle.

Wie verhält sich ein Produkt bei Scherbeanspruchung? Wie beeinflussen verschiedene Additive, Füllstoffe und Pigmente die Eigenschaften von Materialien? Welches und wie viel Thixotropie-Additiv muss einem Produkt zugesetzt werden, um gute Verlaufseigenschaften zu erhalten und eine Tropfnasenbildung zu vermeiden? Welche Fließgrenzen sollten eingestellt werden, um eine gute Lagerstabilität und Transportfähigkeit der Produkte gewährleisten zu können? Wie schnell sollen sich Struk-

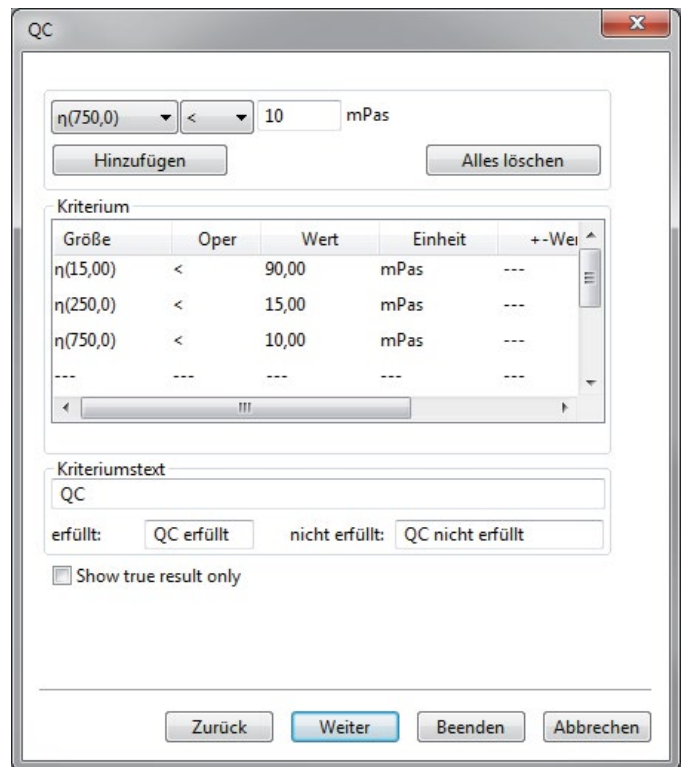


Abb. 2: Definition eines Qualitätskriteriums in einer Mess- und Auswerteprozedur.

turen nach Scherbeanspruchung wieder aufbauen, damit das Produkt optimal verarbeitet werden kann? Diese Fragen beschreiben nur einige der zahlreichen Probleme, mit denen sich viele Produkthersteller immer wieder auseinandersetzen müssen. Zu deren Lösung bietet die HAAKE RheoWin Software verschiedene Mess- und Auswerterroutinen an, bei denen Qualitätskriterien eingegeben werden können, welche auf die jeweiligen Produkte abgestimmt sind (Abb. 2).

Im folgenden Abschnitt werden ausgewählte Möglichkeiten vorgestellt, die die HAAKE RheoWin Software bietet, um effektive Qualitäts- und Kontrollmessverfahren durchzuführen. Die vordefinierten Mess- und Auswerteelemente müssen lediglich auf das jeweilige Produkt abgestimmt und die entsprechenden Qualitätskriterien definiert werden.

Referenzkurven mit Abweichungstoleranz

Mit Hilfe des Elements „Referenzkurve“ kann eine aktuelle Messung mit einer Vorangegangenen verglichen werden (Abb. 3). Als Referenzkurve kann vom Anwender eine feste Datei (über „Fest“) hinterlegt oder eine individuell bei jeder Messung (über „Datei öffnen“) ausgewählt werden. Die Bandbreite, um die die Messwerte von der Referenzkurve abweichen dürfen, kann sowohl auf eine lineare als auch logarithmische Verteilung bezogen und entweder in Prozent oder absolut angegeben werden.

Interpolation mit Abweichungstoleranz

Eine Interpolation ist die Berechnung eines Datenpunktes zwischen zwei Messpunkten. Sie kann automatisch im Anschluss an eine Messung durchgeführt werden (Abb. 4). Dazu stehen verschiedene Methoden zur Auswahl. Für die Interpolationswerte kann ebenfalls eine Abweichungstoleranz festgelegt werden, innerhalb derer die Interpolationswerte für OK befunden werden, damit die Testsubstanz die Qualitätsbeurteilung besteht.



Regression

Zur Regressionsanalyse stehen in der HAAKE RheoWin Software rheologische und mathematische Modelle zur Verfügung (Abb. 5). Es ist auch eine Extrapolation der Daten über den gemessenen Bereich hinaus möglich. Nach der Regression werden alle kalkulierten Parameter angegeben und zusammen mit den Messdaten gespeichert.

Ermittlung des linear-viskoelastischen Bereiches

Innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches sind die rheologischen Parameter unabhängig von der angelegten Schubspannung und Deformation. Der linear-viskoelastische Bereich einer Probe kann mittels eines Oscillation-Sweep-Experiments bei konstanter Frequenz ermittelt werden. Die HAAKE RheoWin Software ermöglicht die automatische Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs aus einem

Amplituden-Sweep (Abb. 6). Das Ende des linear-viskoelastischen Bereichs ist bei der Schubspannung oder der Deformation erreicht, bei der die rheologischen Parameter vom konstanten Wert abweichen. Welcher Parameter für die Auswertung genutzt wird (G' , G'' , η^* , δ oder $\tan \delta$) kann vom Anwender ausgewählt werden. Der linear-viskoelastische Bereich kann als Funktion der Schubspannung oder der Deformation bestimmt werden. Die HAAKE RheoWin Software ermöglicht auch die Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs gemäß den Vorgaben der DIN 51810-2.

Fläche unter einer Messkurve

Die Fläche unter einer ausgewählten Messkurve kann berechnet und ein oberer und unterer Flächengrenzwert als Qualitätskriterium festgelegt werden (Abb. 7). Liegt die Fläche unter der Messkurve einer Testsubstanz innerhalb der so festgelegten Vorgaben, erhält die Probe die Qualitätsbeurteilung OK.

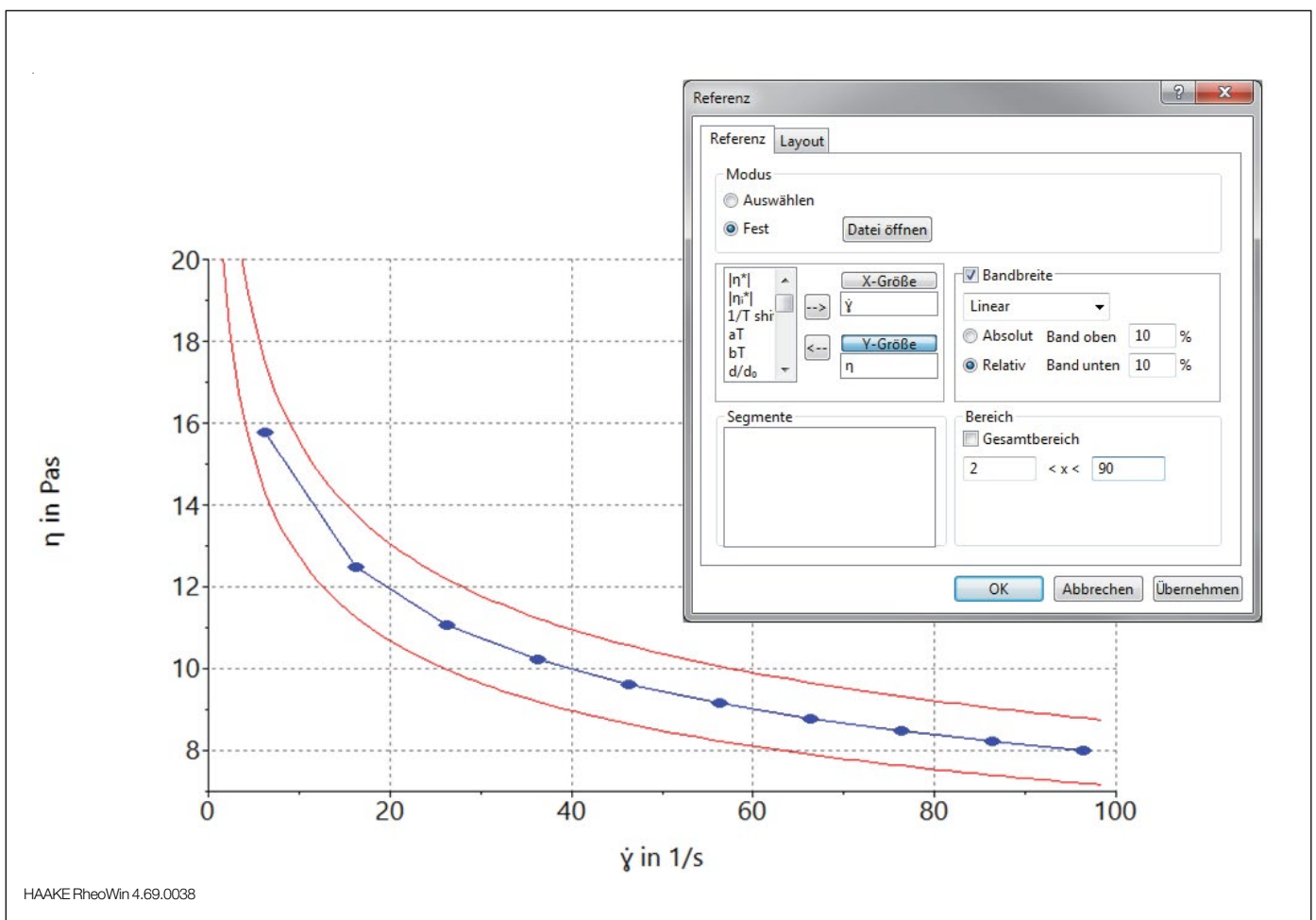


Abb. 3: Referenzkurve mit Abweichungstoleranz.



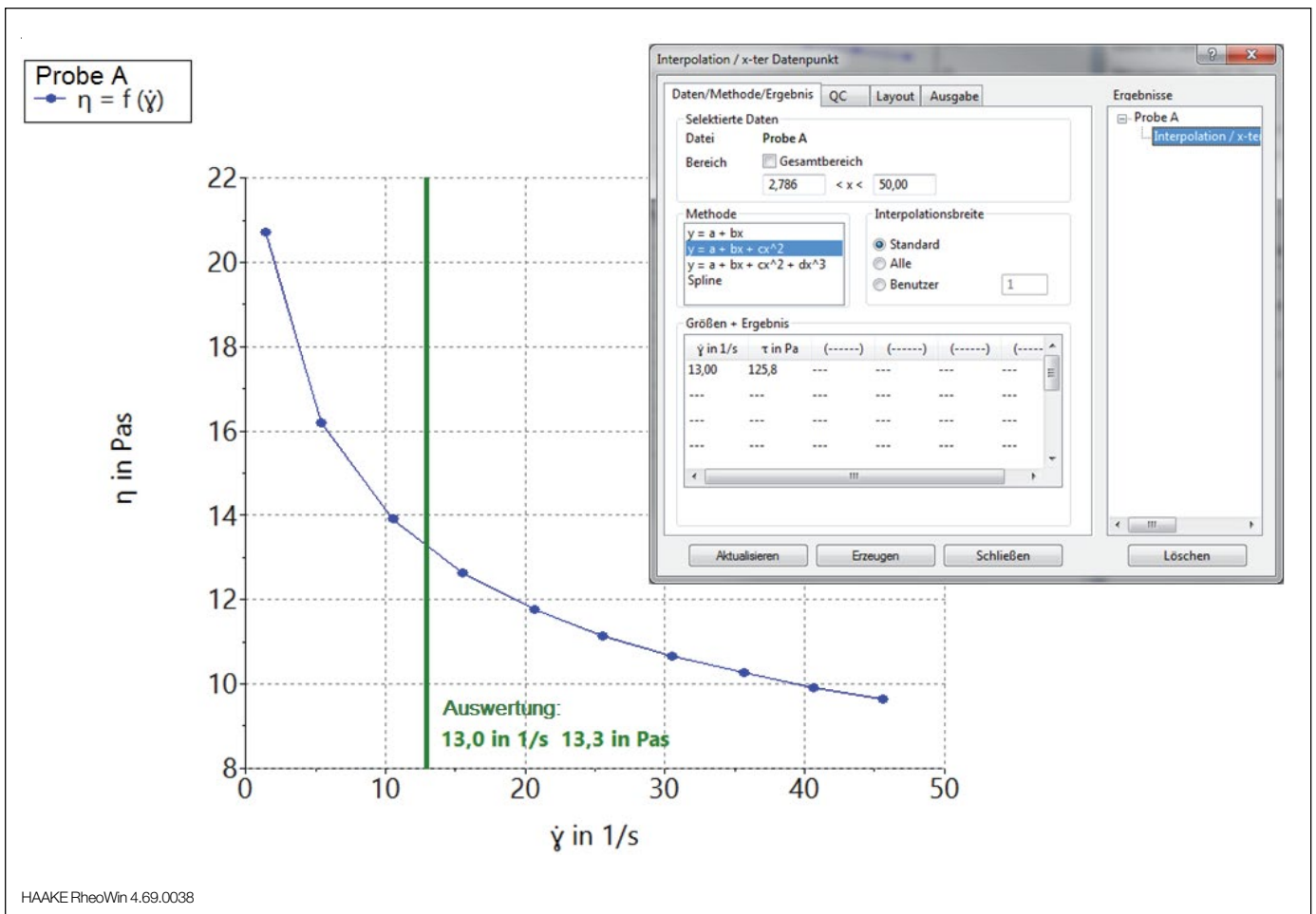


Abb. 4: Interpolation eines Viskositätswertes bei einer definierten Scherrate.

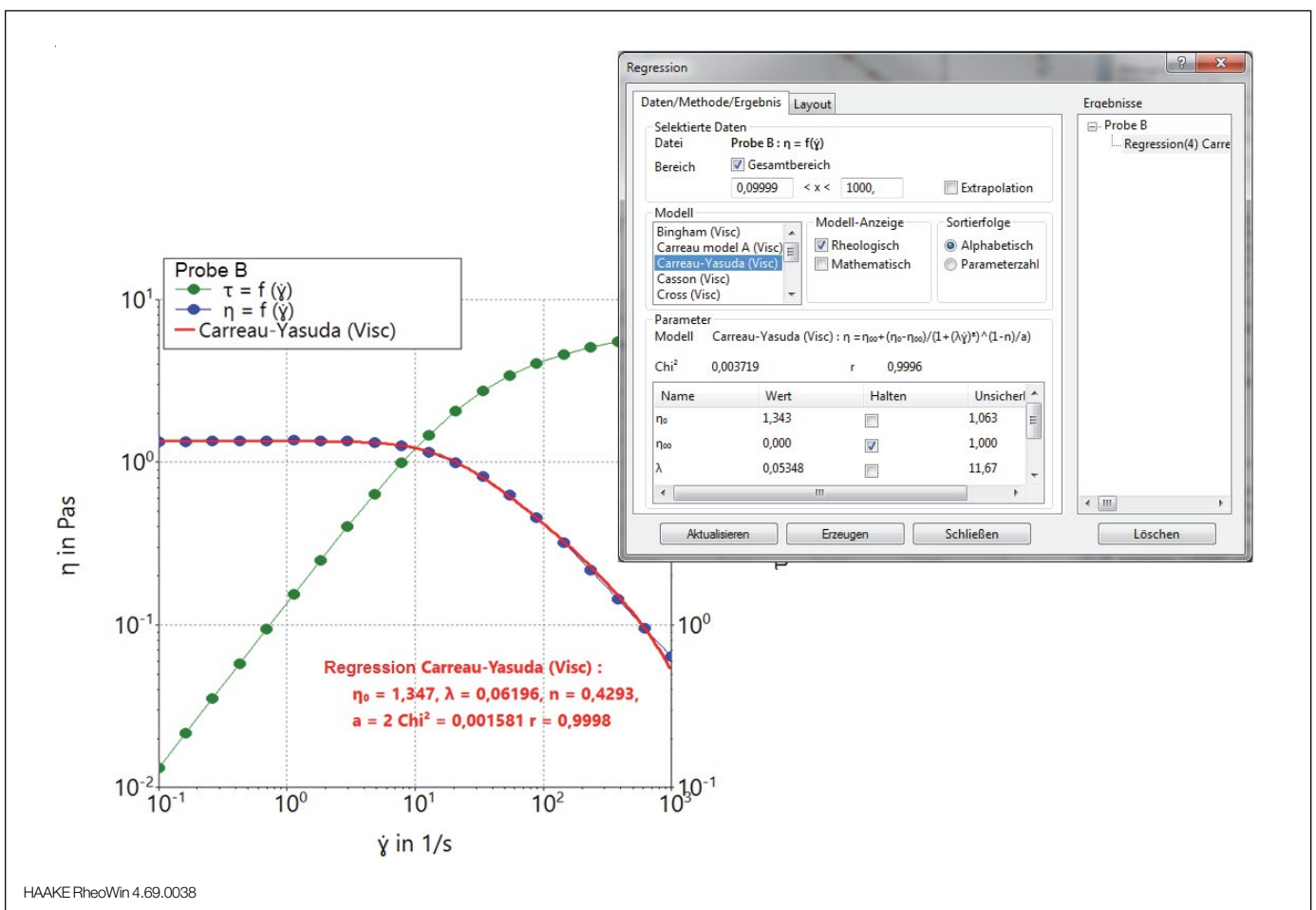


Abb. 5: Regression von Viskositätsdaten mit dem Carreau-Yasuda Modell.

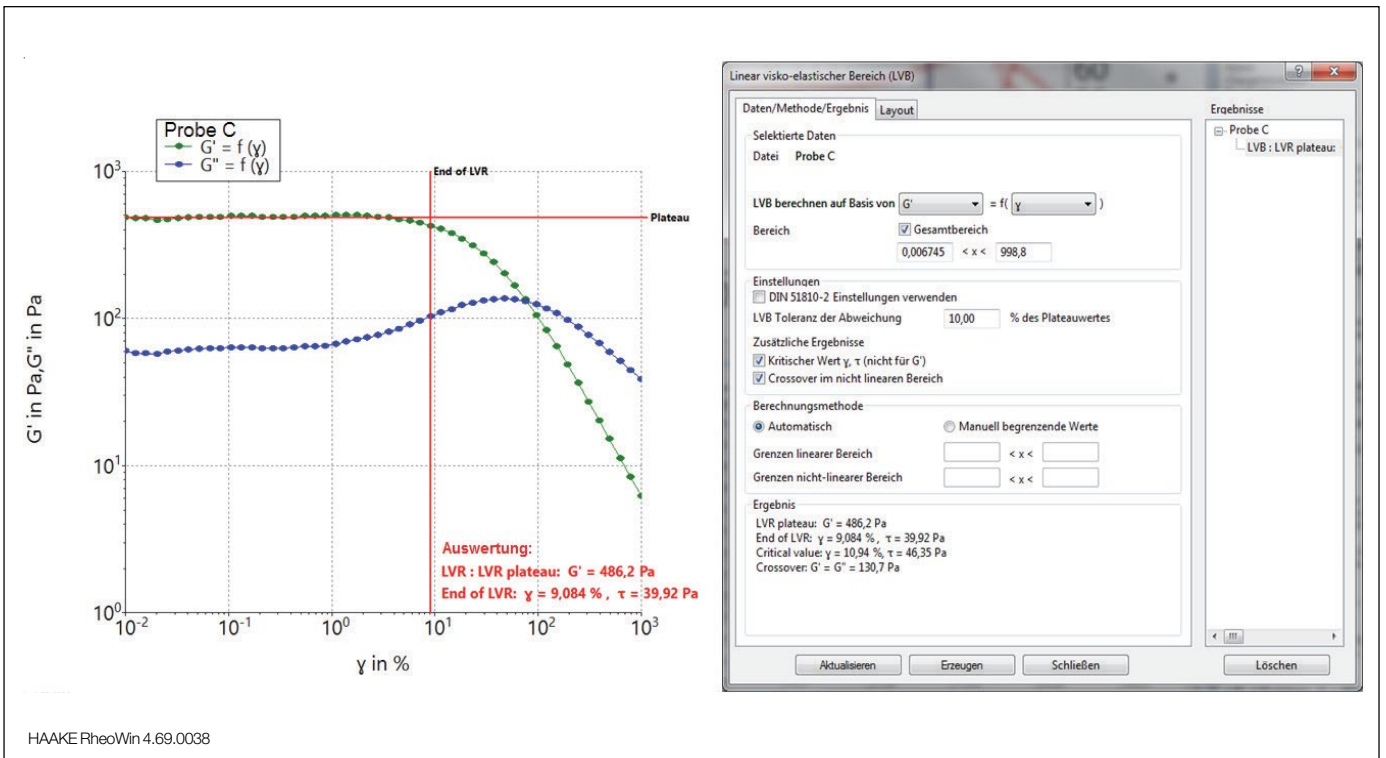


Abb. 6: Automatische Ermittlung des linear-viskoelastischen Bereichs aus einem Amplituden-Sweep-Experiment.

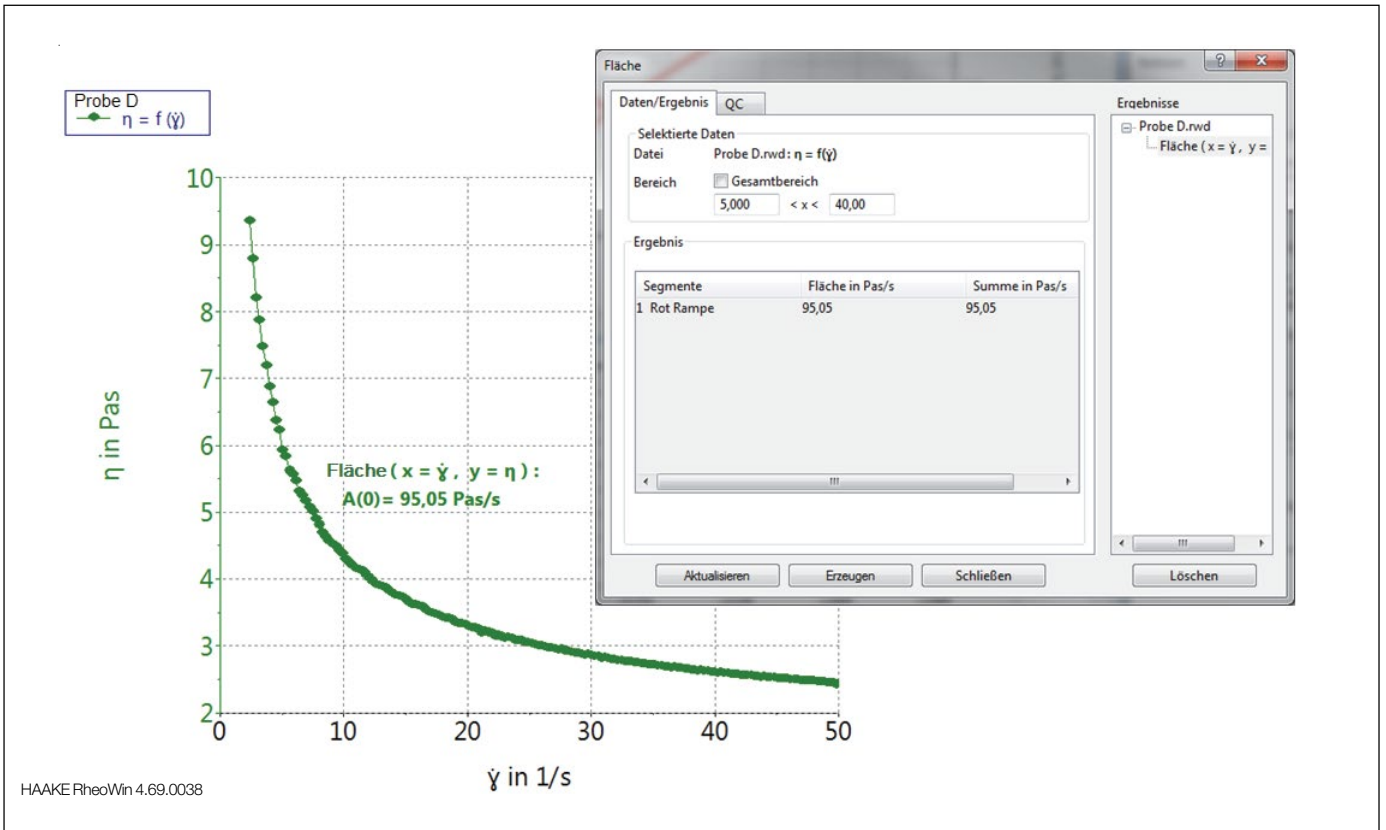


Abb. 7: Bestimmung der Fläche unter einer Messkurve.

Thixotropiefläche

Als Thixotropie wird die scherraten- und zeitabhängige Abnahme der Viskosität einer strukturierten Probe bezeichnet. Bei einer Thixotropieschleife wird eine Probe einer ansteigenden und anschließend einer fallenden Scherratenrampe unterzogen. Dabei werden die Viskosität und die Schubspannung als Funktion der Scherrate

dargestellt. Die Fläche der resultierenden Hysteresekurve ist ein Maß für die Thixotropie eines Produktes. Auch hier kann festgelegt werden, um wie viel Prozent die Thixotropieflächen der Testsubstanzen vom Idealwert abweichen dürfen, um die Qualitätsprüfung zu bestehen (Abb. 8).



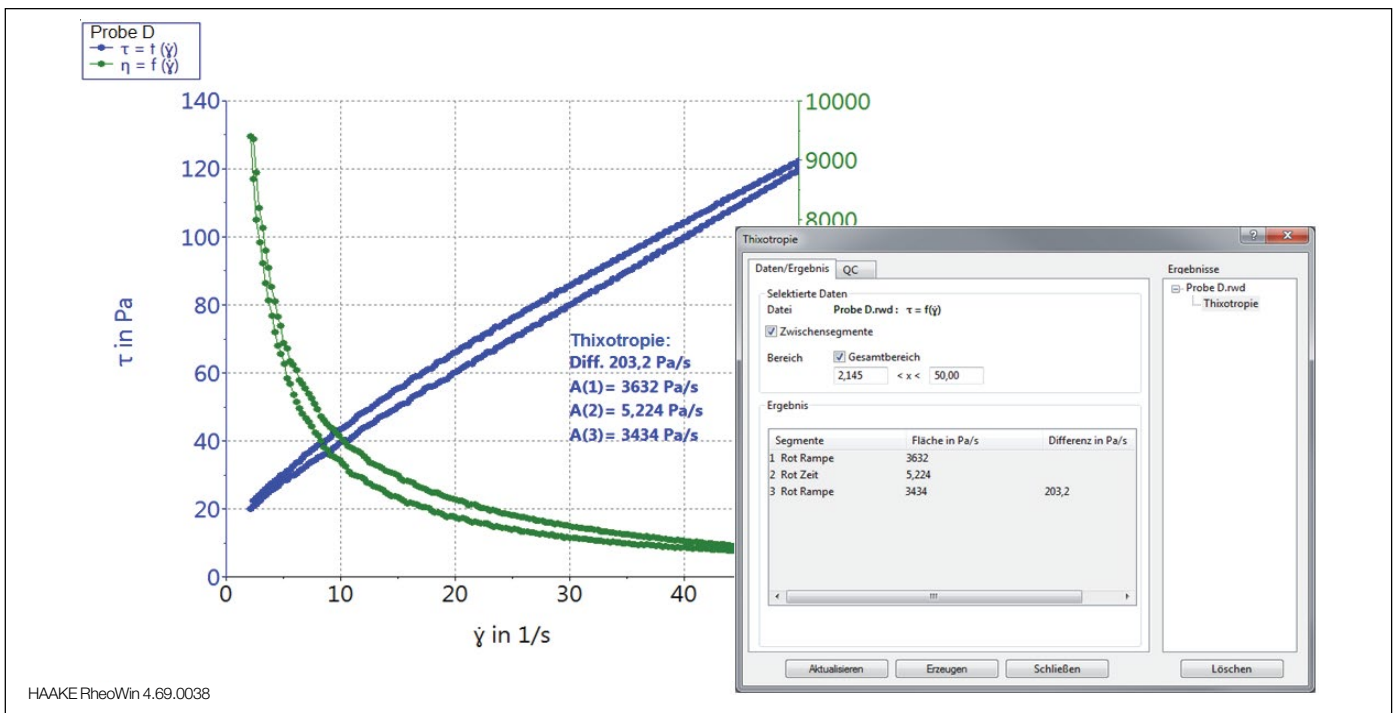


Abb. 8: Bestimmung der Hysteresefläche mittels Thixotropieschleife.

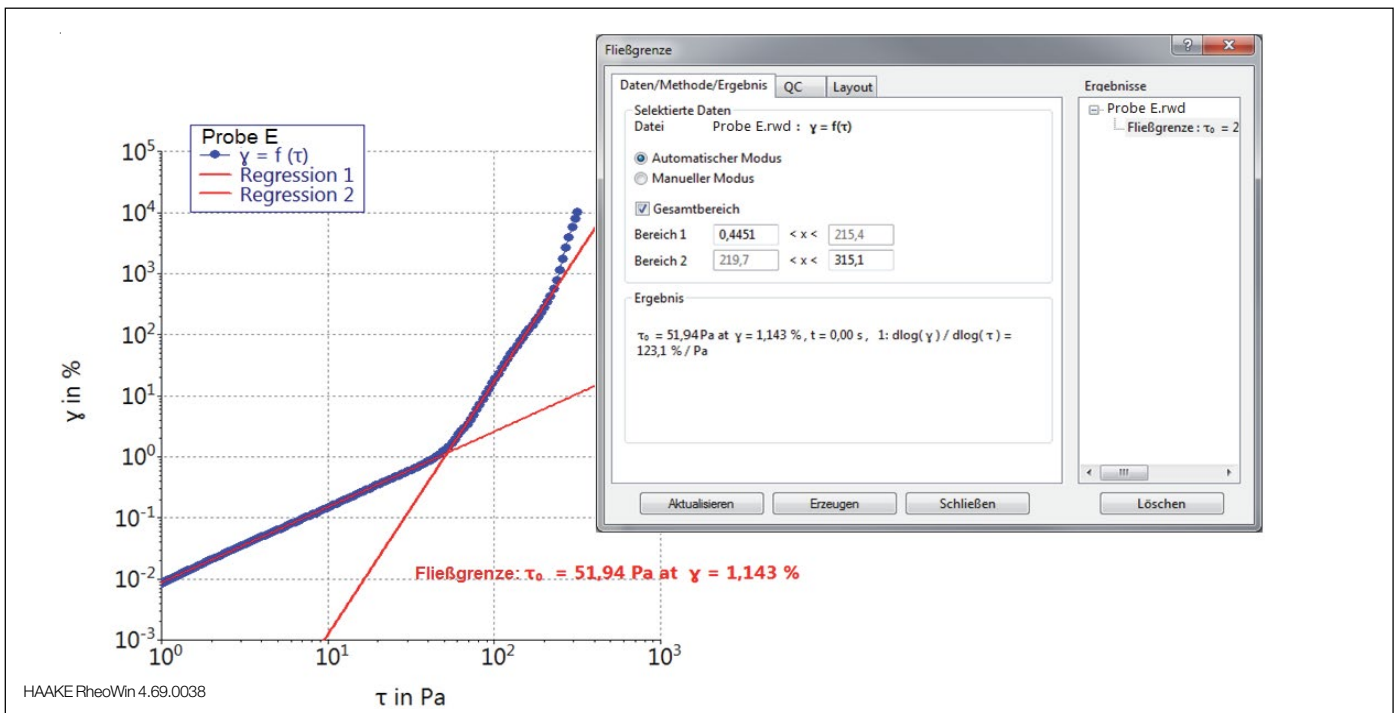


Abb. 9: Automatische Bestimmung der Fließgrenze mittels einer Schubspannungsrampe und Tangenten-Schnittpunkt-Methode.

Fließgrenze

Dieses Element bestimmt die Fließgrenze nach der CS-Rampenmethode. Bei Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze steigt die Deformation linear mit ansteigender Schubspannung an (mit einer Steigung von 1 in einer doppelt-logarithmischen Darstellung). Sobald die Schubspannung die Fließgrenze überschritten hat, nimmt die Steigung zu und die Probe beginnt zu fließen. Im Auswertelement der HAAKE RheoWin Software für die Bestimmung der Fließgrenze werden zwei Tangenten an die Messkurve angelegt. Die Deformation ist hierbei in Abhängigkeit von der Schubspannung doppelt-logarithmisch aufgetragen. Der Schnittpunkt dieser Tangenten wird als Fließgrenze der Probe interpretiert (Abb. 9). Für die Qualitätssicherung kann ein Toleranzwert für die

Abweichung von einem bestimmten vorgegebenen Fließgrenzenwert festgelegt werden.

Kurvendiskussion

In der HAAKE RheoWin Software stehen zwei Elemente zur Kurvendiskussion zur Verfügung. Mit Hilfe des einen Elements kann eine Kurvendiskussion zur Bestimmung von Minima, Maxima, des kleinsten, des größten Wertes oder eines Mittelwertes durchgeführt werden (Abb. 10). Mit dem Element zur weiterführenden Kurvendiskussion können absolute und relative Kurvenanstiege ausgewertet sowie der prozentuale Betrag eines bestimmten Referenzwertes ermittelt werden. Darüber hinaus können Schnittpunkte von Tangenten berechnet werden, die an die Messkurven gelegt wurden. (Abb. 11). Für beide Elemente zur Kurvendiskussion können QC Kriterien hinterlegt werden.



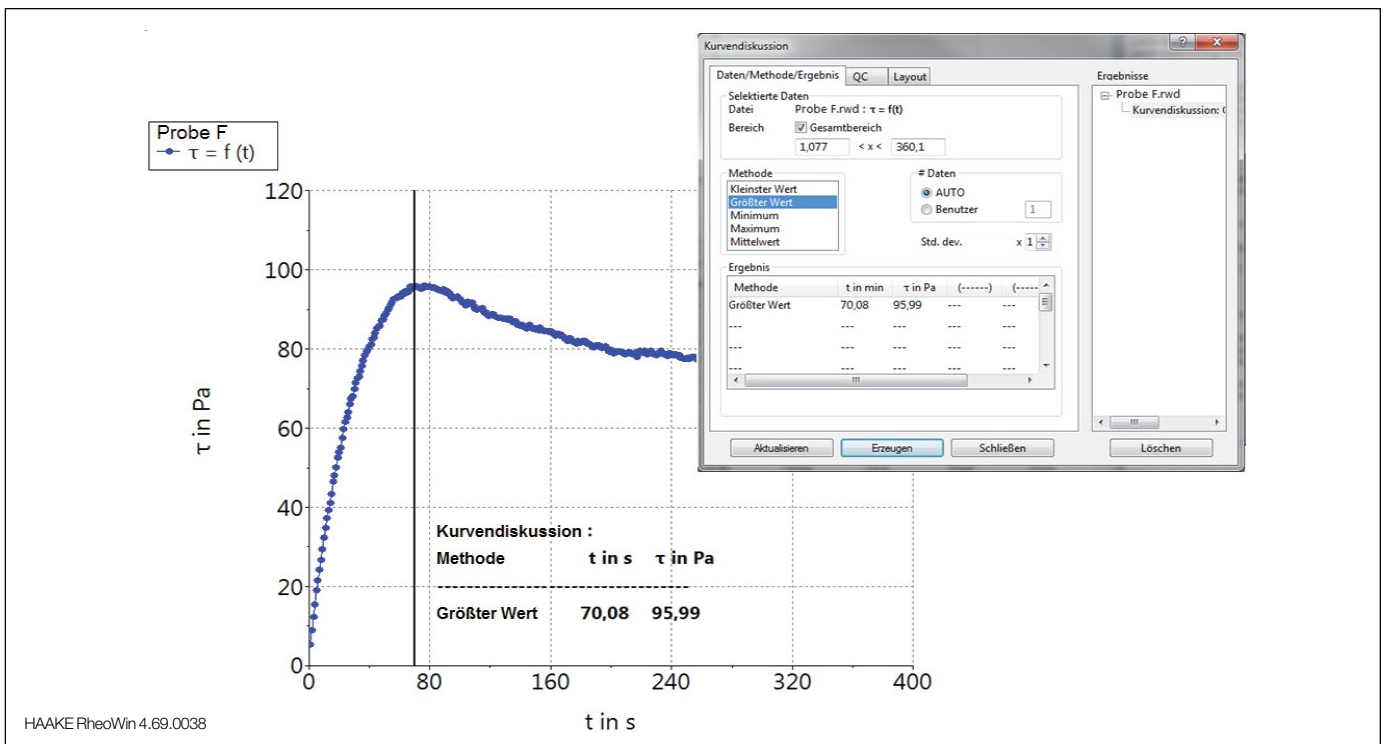


Fig. 10: Bestimmung des größten Werts für die Schubspannung mit dem Element zur Kurvendiskussion.

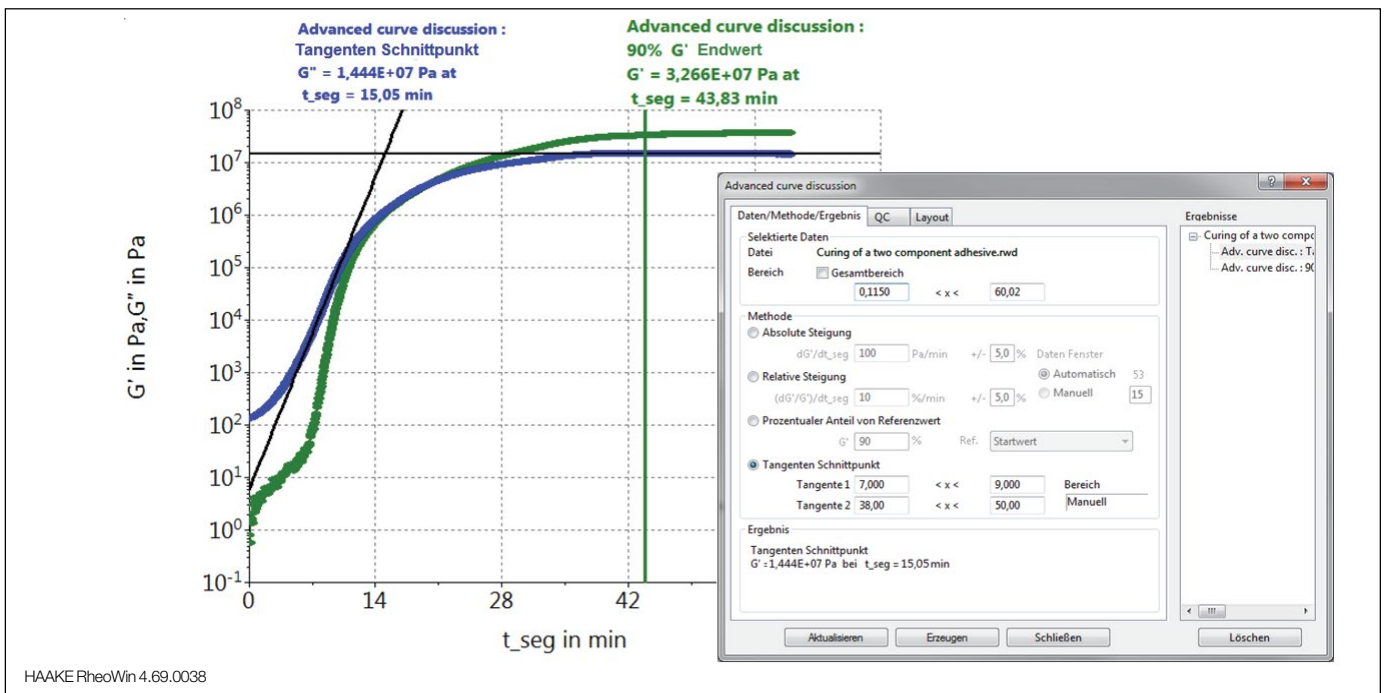


Abb. 11: Weiterführende Kurvendiskussion für G' und G'' Daten aus einem Aushärtungsexperiment.

Kreuzungspunkt („Crossover“)

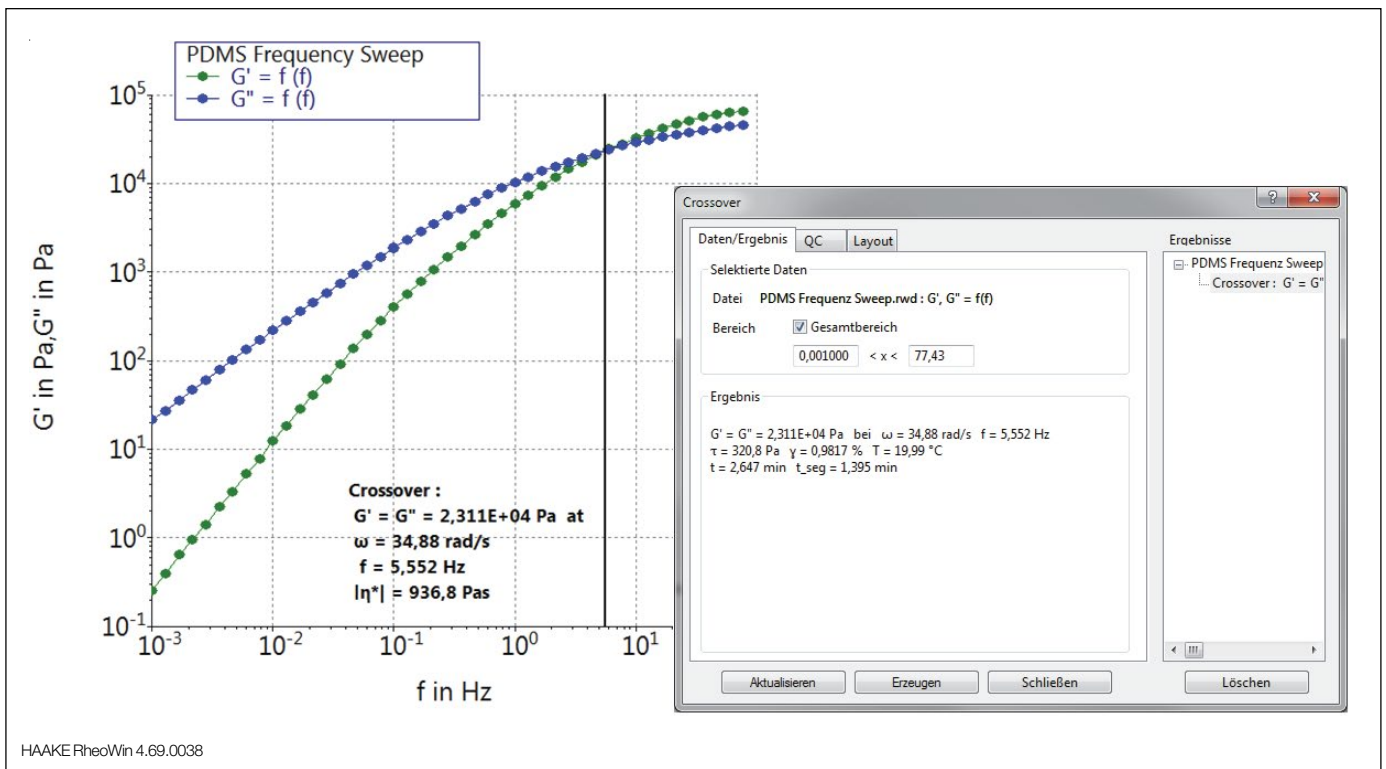
Bei der Crossover-Bestimmung wird der Kreuzungspunkt des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' aus einer Oszillationsmessung bestimmt. Diese umfasst Amplituden- und Frequenz-Sweep-Experimente sowie zeit- und temperaturabhängige Messungen (Abb. 12). Auch hier kann ein Sollwert mit Toleranzabweichung vorgegeben werden, den das Produkt erreichen muss, um den erwünschten Qualitätsstandard zu erfüllen (Abb. 12).

Strukturerholung

Das Strukturerholungselement gibt Auskunft darüber, wie schnell und wie gut sich ein Produkt erholt, dessen Strukturen durch Scherung zerstört wurden. Ein Strukturerholungstest besteht aus drei Abschnitten. Im ersten Abschnitt wird die Viskosität oder die komplexe Viskosität der intak-

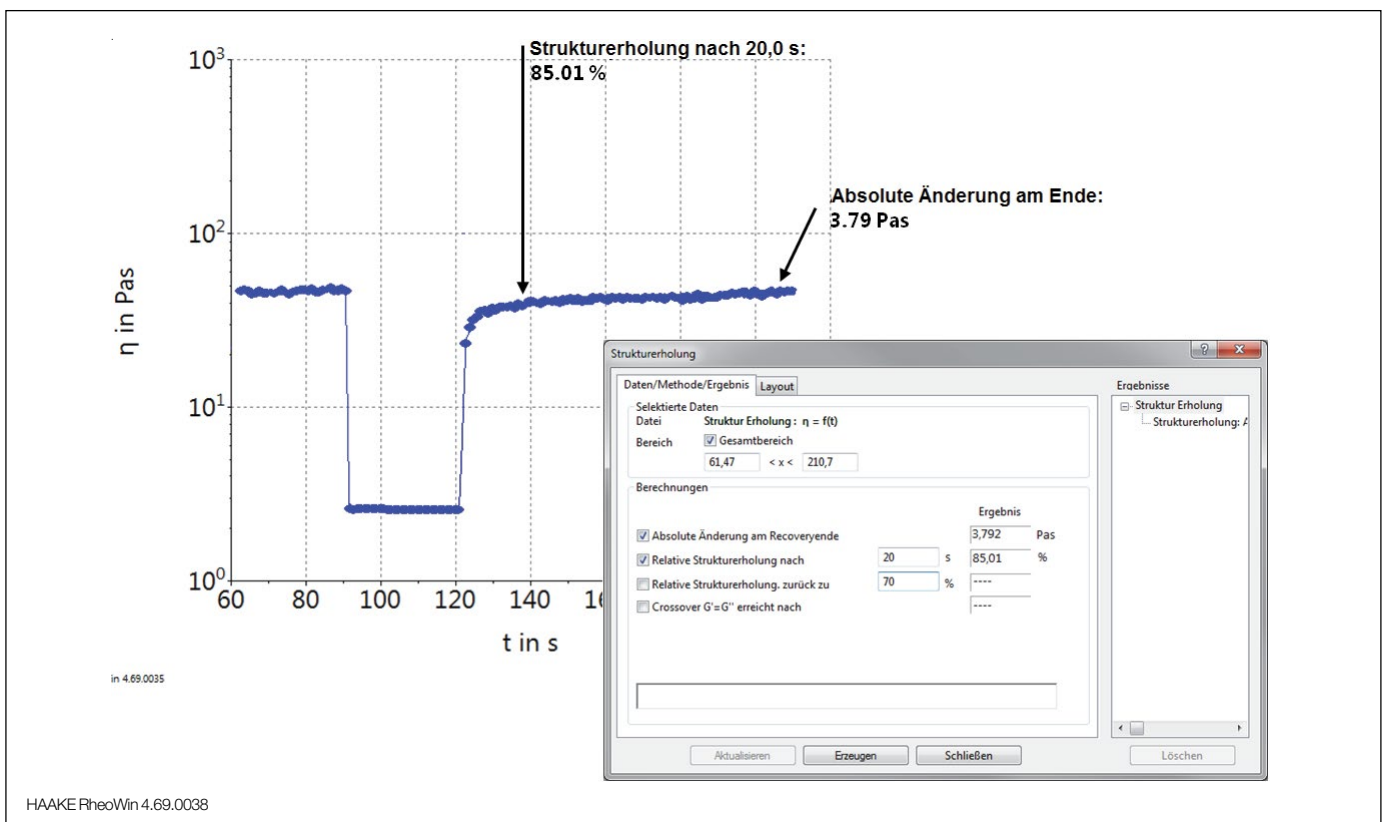
ten Struktur als Referenz gemessen. Im zweiten Abschnitt wird die Struktur der Probe mittels einer hohen Scherrate gezielt zerstört. Im dritten Abschnitt wird die beaufschlagte Schubspannung oder Scherrate auf den Wert aus dem ersten Abschnitt reduziert und der Wiederaufbau der Struktur verfolgt. Im HAAKE RheoWin Software Element zur Auswertung des Strukturaufbaus werden die Daten aus dem ersten und dem dritten Abschnitt verglichen (Abb. 13). Es können die absolute Änderung zwischen dem ersten und dem Ende des dritten Abschnitts ermittelt werden, die relative Strukturänderung nach einer bestimmten Zeit oder aber die Zeit berechnet werden, bis eine relative Strukturerholung erreicht wurde. Darüber hinaus kann die Zeit bis zum Erreichen des Crossovers von G' und G'' in der Erholungsphase ausgewertet werden (die Probe wird wieder dominant elastisch).





HAAKE RheoWin 4.69.0038

Abb. 12: Bestimmung des Crossover für G' und G'' in einem Frequenz-Sweep.



in 4.69.0035

HAAKE RheoWin 4.69.0038

Abb. 13: Auswertung der Strukturerholung nachdem die Probenstruktur mittels einer hohen Scherrate zerstört wurde.

Kriech- und Rückerholung

Die Kriech- und Rückerholungsanalyse ist die direkteste Möglichkeit in der Rheologie, die Elastizität einer Probe zu qualifizieren und zu quantifizieren. Dieser Versuch setzt sich aus zwei Abschnitten zusammen. Zunächst wird die Probe während des Kriechversuchs mit einer konstanten Schubspannung für eine definierte Zeit belastet. In anschließenden zweiten Abschnitt wird die Schubspannung zurückgenommen und die Rückerholung der Probe verfolgt. Das Ergebnis ist eine Deformationskurve die von

zwei Einflüssen abhängt: zum einen von der beaufschlagten Schubspannung und zum anderen von der Mikrostruktur der Probe. Das Auswerteelement für den Kriech- und Rückerholungsversuch ermöglicht eine automatische und umfangreiche Analyse der Messdaten (Abb. 14). Diese beinhaltet unter anderem die Bestimmung der Nullscherviskosität, des elastischen Deformationsanteils und der elastischen Nachgiebigkeit. Auch hier können Qualitätskriterien festgelegt werden.



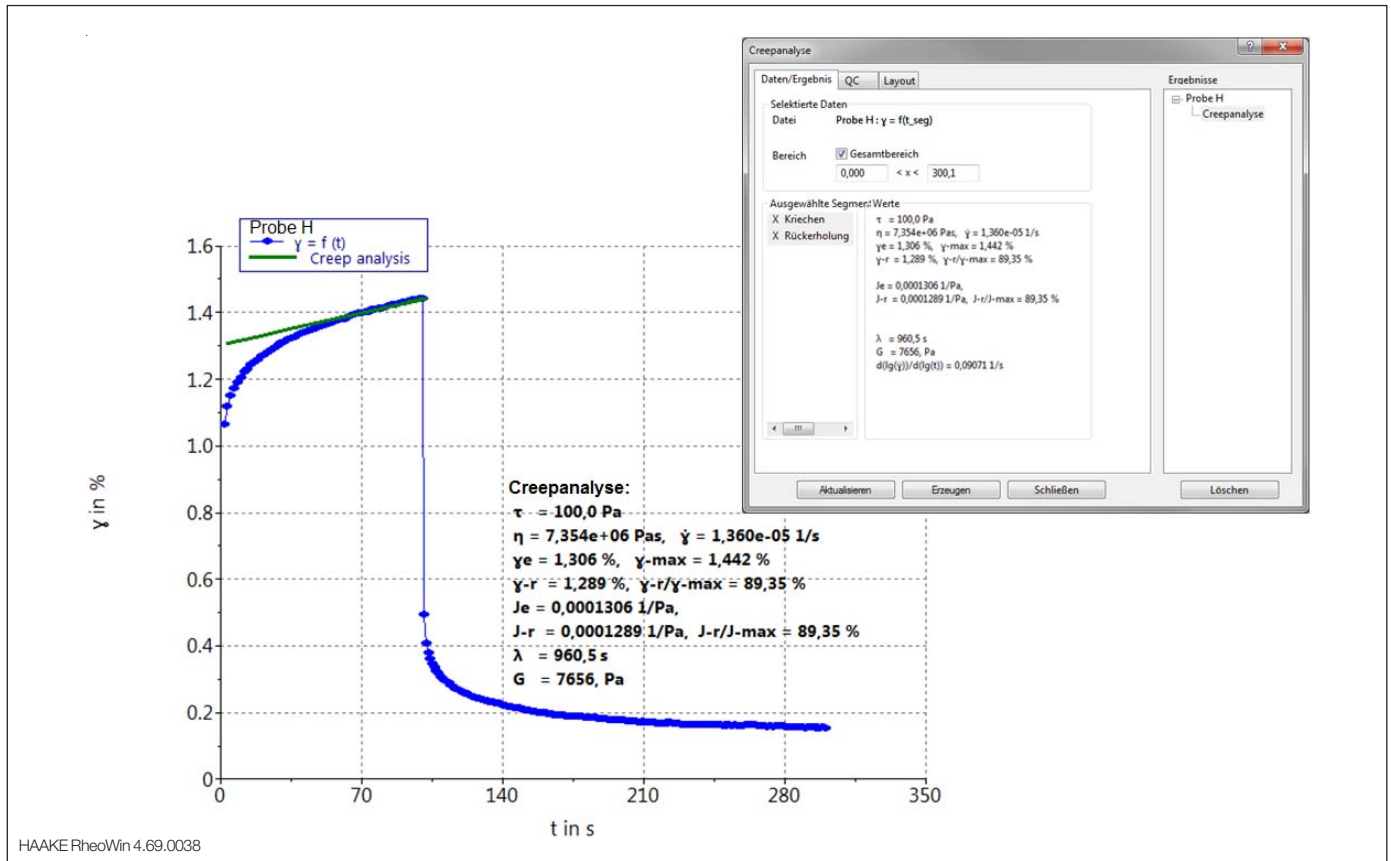


Abb. 14: Analyse eines Kriech- und Rückholungsversuchs.

Zusammenfassung

Die HAAKE RheoWin Software ermöglicht eine umfassende Untersuchung von Produkteigenschaften und die rheologische Charakterisierung von flüssigen, pastösen und festen Proben. Der Anwender kann schnell und einfach geeignete Messprozeduren für verschiedene Applikationen und Produkte erstellen. Es stehen zahlreiche Auswerterroutinen zur Verfügung, die mittels individueller QC Kriterien erweitert werden können. Damit wird eine komfortable Nutzung standardisierter Methoden in der Qualitätskontrolle sichergestellt.

Mehr unter thermofisher.com/rheometer





Weitere Informationen und Dienstleistungen

Individuelle Serviceleistungen

Im Hinblick auf kundenorientierten Service haben wir uns Ziele wie kurze Antwortzeiten, individueller Leistungsumfang und kundenspezifische Systemlösungen gesetzt. Um den vielfältigen Anforderungen schnell und flexibel gerecht zu werden, bieten wir umfangreiche Dienstleistungen.

Applikationslaboratorien und -beratung

Kompetenz und Offenheit für Neues steht für die Qualität der Arbeit in hervorragend ausgestatteten Applikationslabors. Hier werden Kundenproben vermessen, Applikationen optimiert und innovative Anwendungen entwickelt.

Schulungen, Seminare und Webinare

Wir bieten unsere Kunden aus aller Welt ein umfangreiches Seminar- und Schulungsprogramm von Grundlagen der Rheologie bis hin zu Fortgeschrittenen- und Fachseminaren. Diese werden weltweit durchgeführt und individuell abgestimmt für Kunden vor Ort.

Mehr Informationen finden Sie unter
thermofisher.com/rheometers

ThermoFisher
SCIENTIFIC

